

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-218160

(43)Date of publication of application : 08.08.2000

(51)Int.Cl.

B01J 21/08

B01J 35/02

B01J 37/04

B01J 37/08

(21)Application number : 11-024486

(71)Applicant : SINTOKOGIO LTD

(22)Date of filing : 02.02.1999

(72)Inventor : MAEKAWA MASAOKI

SHIRAI CHISAKO

TAKEUCHI SATOSHI

YAMADA ZENICHI

(54) SILICA GEL HIGHLY CARRYING TITANIUM OXIDE PHOTOCATALYST AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a performance for decomposing bad odors and hazardous substances in air or environmental pollutants such as org. solvents and agricultural chemicals included in water and to provide excellent characteristics from viewpoints of safety, economy, stability and water resistance (it does not crack even if it is put into water) by providing concn. gradient of titanium oxide in the neighborhood of the surface of the silica gel.

SOLUTION: In this silica gel, amt. of titanium oxide included in fine pores in the neighborhood of the surface of the silica gel with a mean pore diameter of 6-100 nm is made to be 7-70 wt.% and the concn. gradient is given in such a way that the amt. of the titanium oxide is at least 1.5-fold of amt. of titanium oxide included in pores in the neighborhood of the central part of the silica gel.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-218160

(P2000-218160A)

(43) 公開日 平成12年8月8日(2000.8.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 21/08		B 0 1 J 21/08	M 4 G 0 6 9
35/02		35/02	A
37/04	1 0 1	37/04	J
37/08		37/08	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-24486

(22) 出願日 平成11年2月2日(1999.2.2)

(71) 出願人 000191009

新東工業株式会社

愛知県名古屋市中村区名駅4丁目7番23号

豊田ビル内

(72) 発明者 前川 正明

愛知県豊川市穂ノ原三丁目1番地新東工業

株式会社豊川製作所内

(72) 発明者 白井 千佐子

愛知県豊川市穂ノ原三丁目1番地新東工業

株式会社豊川製作所内

(72) 発明者 竹内 聡

愛知県豊川市穂ノ原三丁目1番地新東工業

株式会社豊川製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタン光触媒高担持シリカゲルおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 シリカゲル表面近傍の酸化チタン濃度を高くし、中心部の酸化チタン濃度を低くなるように濃度勾配を設けることにより、空気中の悪臭や有害物質、あるいは水中に含まれている有機溶剤、農薬などの環境汚染物質などを分解する性能を向上させ、しかも安全性、経済性、安定性、耐水性（水に入れても割れない）という観点からも優れた特性を有する光触媒高担持シリカゲルおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 平均細孔径が6～100nmの範囲にあるシリカゲルの表面近傍の細孔内に含ませる酸化チタン量を7～70重量%とし、かつ当該酸化チタン量を当該シリカゲル中心部付近の細孔内に含ませる酸化チタン量の1.5倍以上となるように濃度勾配を持たせたことを特徴とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均細孔径が6～100nmの範囲にあるシリカゲルの表面近傍の細孔内に含ませる酸化チタン量を7～70重量%とし、かつ当該酸化チタン量を当該シリカゲル中心部付近の細孔内に含ませる酸化チタン量の1.5倍以上となるように濃度勾配を持たせたことを特徴とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲル。

【請求項2】 平均細孔径が6～100nmの範囲にあるシリカゲルと、当該シリカゲルが有する全細孔容積以下の容量のチタン含有溶液を混合することにより、当該チタン含有溶液を当該シリカゲルに含ませてから、加熱焼成することを中心とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、居室、畜産などにおける脱臭あるいは有害汚染物質の無害化、環境におけるNO_xの除去、染色排水の脱色、水槽の防藻、水や空気殺菌を行うことができる、吸着性能を有するシリカゲルの細孔内に酸化チタンを高濃度に含ませた酸化チタン光触媒高担持シリカゲル及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】水溶液に半導体の粉末を分散し、その物質のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光(400nm以下の波長の光)を照射すると、光励起により生成した電子と正孔が半導体粒子表面に移動し、水溶液中のイオン種や分子種に作用して、水の分解など様々な反応を引き起こすことは、半導体光触媒反応としてよく知られている。酸化チタンが代表的な光触媒として挙げられる。これらに太陽光、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、紫外線ランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、冷陰極蛍光ランプなどの光を照射することにより、空気中の悪臭や有害物質の分解除去、廃水処理、浄水処理あるいは水中の微生物の殺菌など環境汚染物質の分解除去を行うことができる。

【0003】これら用途には微粉末では取り扱いが困難であるため、特開平6-65012号公報には、チタンのアルコキシドから酸化チタンのゾルを作り、ディップコーティング法によってガラス基板上にコーティングした後、乾燥、焼成し、透明で耐水性、耐熱性、耐久性に優れた酸化チタン膜光触媒および更に光電着法などによりその上に金属をコートした酸化チタン膜光触媒が提案されている。しかし、これはガラス、セラミックスなど形状的に制約がある無機物質にしか利用できない上に、分解反応は光触媒の表面でしか生じないため、環境汚染物質の分解除去を連続的に行うには非常に大きな面積を必要とするなど実用上大きな問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題に

鑑みて成されたものでシリカゲル表面近傍の酸化チタン濃度を高くし、中心部の酸化チタン濃度を低くなるように濃度勾配を設けることにより、空気中の悪臭や有害物質、あるいは水中に含まれている有機溶剤、農薬などの環境汚染物質などを分解する性能を向上させ、しかも安全性、経済性、安定性、耐水性(水に入れても割れない)という観点からも優れた特性を有する光触媒高担持シリカゲルおよびその製造方法を提供する。

【0005】

10 【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、平均細孔径が6～100nmの範囲にあるシリカゲルの表面近傍の細孔内に含ませる酸化チタン量を7～70重量%とし、かつ当該酸化チタン量を当該シリカゲルの中心部付近の細孔内に含ませる酸化チタン量の1.5倍以上となるように濃度勾配を持たせたことを特徴とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲル；及び平均細孔径が6～100nmの範囲にあるシリカゲルと、当該シリカゲルが有する全細孔容積以下の容量のチタン含有溶液とを混合することにより、当該チタン含有溶液を当該シリカゲルに含ませてから、加熱焼成することを中心とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲルの製造方法である。

20 【0006】本発明に用いられるシリカゲルは非晶質の二酸化ケイ素であり、特公平7-64543号公報など公知の方法により、シリカゲルを構成するコロイド粒子の大きさを制御することにより、平均細孔径が6～100nmの範囲にあり、かつ水や有機溶媒に浸漬しても割れない本発明に用いられるシリカゲルを得ることができる。なお、これらシリカゲルは、包装用乾燥剤(JIS Z 0701包装用乾燥剤A型規格品またはB型規格品)として一般的に使用されているものとは全く異なるもので、機械的強度もあり、吸着性能に優れ、水あるいは有機溶剤に浸漬しても割れない性質もあることからクロマトグラフィー用や触媒担持用などに用いられているもので、微粉末から粒状品まで各種のものが可能である。また、上述の包装用乾燥剤は水あるいは有機溶剤に浸漬すると粉々に割れるという致命的な欠点があり、本発明に用いることはできない。また、平均細孔径が6nm未満ではチタン含有溶液がシリカゲルの表面近傍の細孔内で目詰まりを起こし、内部まで十分に含浸されず、平均細孔径が100nmを越えるシリカゲルは製造が困難であり、非常に高価なため望ましくない。本発明に関わるシリカゲルの細孔内に含ませる酸化チタンは、結晶構造が光触媒活性が高いアナターゼであることがより望ましい。

30 【0007】本発明に関わるシリカゲルの表面近傍の細孔内に含ませる酸化チタンの量を7～70重量%とし、かつ当該酸化チタン量を当該シリカゲル中心部付近の細孔内に含ませる酸化チタン量の1.5倍以上となるように濃度勾配を持たせる。酸化チタンの光触媒反応は40

0 nm 以下の紫外光で生じ、380 nm の紫外光では厚さ約 1 μ m の酸化チタン薄膜で約 60 % が吸収され、光触媒反応に関与する酸化チタンは表面近傍のものだけに過ぎない。チタン含有溶液は極めて高価であることから、表面近傍には酸化チタンを高濃度に含ませ、紫外光が到達せず光触媒反応に関与しない内部には酸化チタンを低濃度または全く含ませないようにする本発明による酸化チタン光触媒高担持シリカゲルは経済的に非常に優れる。なお、シリカゲルの表面近傍の細孔内に含まれる酸化チタン含有量は、シリカゲル表面から 1 ~ 2 μ m の深さまで測定できる EPMA で測定することにより得られる。シリカゲル中心部付近の細孔内に含まれる酸化チタン含有量は、シリカゲルを割った断面を EPMA で測定することにより得られる。

【0008】本発明に用いられるチタン含有溶液としては、四塩化チタンや金属チタンとアルコールとの反応などによって得られるテトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、ブチルチタネートダイマー、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、テトラステアリルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、ジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン、チタニウムエチルアセトアセテート、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコレート、チタニウムラクテートなどのチタンのアルコキシド、およびイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネートなどのチタネート系カップリング剤などの有機チタン含有溶液、並びに硫酸チタン、塩化チタン、臭化チタンなどの無機チタン含有溶液などが挙げられるが、これらに限られるものではない。

【0009】また、上述のチタン含有溶液は単独でも混合物でも制限なく利用できるが、これらに限定されるものではなく、濃度調整のために相溶性のある溶剤で希釈してもよい。希釈液としてはエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、N-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリクレン、プロピレンジクロライド、水などチタン含有溶液と相溶性のあるものであれば何でも、単独でも混合物でも制限なく利用できる。

【0010】本発明に関わる酸化チタン光触媒高担持シリカゲルは、前述の平均細孔径が 6 ~ 100 nm の範囲にあるシリカゲルと、当該シリカゲルが有する全細孔容積以下のチタン含有溶液とを、例えば蓋付の円筒状の容器に入れて容器を回転、振動あるいは振とうなどすることにより、当該チタン含有溶液をシリカゲルに含ませるから、加熱焼成することによって目的とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲルが得られる。通常はこれら操作を 1 回行えば十分な酸化チタン担持量が得られるが、同じ操作を複数回行えば担持量を更に増やすことができる。

【0011】また、シリカゲルにチタン含有溶液を含ませる際に、一般的に用いられていた含浸法などの従来法では、当該シリカゲルが有する全細孔容積を超えたチタン含有溶液を用いると、シリカゲル表面を過剰なチタン含有溶液が覆うことになり、それを加熱焼成するとシリカゲル表面に比表面積が極めて小さく、剥離しやすい酸化チタン膜が形成されるので好ましくない。なお、当該シリカゲルが有する全細孔容積を超えたチタン含有溶液を用いても、シリカゲル表面を覆う過剰なチタン含有溶液を希釈液などを用いて洗浄除去すれば、加熱焼成してもシリカゲル表面に酸化チタン膜が形成されないので前述の問題は解決されるが、大量の洗浄廃液が生じることや極めて高価なチタン含有溶液が無駄になることから好ましくない。

【0012】本発明に関わるチタン含有溶液を含ませたシリカゲルの加熱焼成は、光触媒として高性能な結晶形がアナターゼである酸化チタンとするために、例えば室温から徐々に加熱昇温して 400 ~ 700 $^{\circ}$ C の最終温度で一定時間保持した後、室温まで冷却して行う。焼成温度が 400 $^{\circ}$ C 未満または 700 $^{\circ}$ C を越えると、光触媒として活性の低いルチルや非晶質の混じった酸化チタンとなるので好ましくない。なお、使用する焼成炉は焼成に必要な酸素が十分にあるガス炉が望ましいが、酸素の供給が不十分な電気炉でも酸素を供給すれば問題なく焼成することができる。なお、担持および焼成を 2 回以上行うことにより、酸化チタンの担持量をより多くすることができる。

【0013】本発明に関わる酸化チタン光触媒高担持シリカゲルは、当該シリカゲルの全細孔容積より少ない容量のチタン含有溶液を含ませると、これら液体はシリカゲル表面から中心に向かってゆっくり浸透して行き、全細孔容積に満たない容積がシリカゲル中心部に空洞となつて残った中空球状のものができ、これを加熱焼成することにより、表層部だけに酸化チタンを含ませたものが得られる。また、当該シリカゲルの全細孔容積に等しい容量のチタン含有溶液を含ませても、チタン含有溶液に含まれる希釈液濃度を 5 ~ 75 重量% とすると、シリカゲルの細孔によるフィルター作用により、希釈液が低分子量のものでは、チタン濃度が表層部ほど高く、中

心部ほど低いという勾配を持ったものができ、これを加熱焼成することにより、酸化チタン濃度が表層部ほど高く、中心部ほど低いという勾配を持った本発明による酸化チタン光触媒高担持シリカゲルが得られる。

【0014】更に、加水分解しやすいチタン含有溶液を用いると、シリカゲルの平均細孔径が小さいものの方が顕著であるが、シリカゲルに存在するシラノール基のうち表層部のものからチタンが速やかに反応することにより、表層部に高濃度にこれら液体を含ませることができ、これを焼成することにより酸化チタン濃度が表層部ほど高く、中心部ほど低いという勾配を持った本発明による酸化チタン光触媒高担持シリカゲルが得られる。シリカゲルとチタン含有溶液とを混合する時間は、用いるチタン含有溶液の種類にもよるが、1分以上とする。30～60分とすると、チタンをより均一な濃度勾配を持ってシリカゲルに含ませることができるのでより好ましい。

【0015】また、本発明に関わる光触媒高担持シリカゲルの細孔内に、原子番号21(Sc)から29(Cu)まで、39(Y)から47(Ag)まで、57(La)から79(Au)、および89(Ac)から103(Lr)までの遷移元素から選ばれた少なくとも一種またはその酸化物を、公知の方法で酸化チタン光触媒と共存させると光触媒活性が高くなることがある。その理由は明らかではないが、酸化チタンに光を当てたときに生成する活性酸素の一種である過酸化水素と、二価の鉄イオンが反応して水酸ラジカルが生じる反応はフェントン反応として知られており、鉄以外の遷移元素についてもこれと同様なメカニズムが働いているものと考えられる。

【0016】

【作用】本発明による酸化チタン光触媒高担持シリカゲルは大きな比表面積を有する細孔内に酸化チタンを濃度勾配を持たせて含ませることにより、空気中の悪臭や有害物質、あるいは水中に含まれている有機溶剤、農薬などを多量に吸着でき、太陽光、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、紫外線ランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、冷陰極蛍光ランプなどの光を照射することにより、シリカゲルの表面だけに酸化チタン薄膜光触媒を固定した従来のものよりも、効率よく分解除去することができる。更に、粒状品だけでなく粉末状の酸化チタン光触媒高担持シリカゲルが得られ、表面に酸化チタンがほとんど存在しないことから、本来なら酸化チタンで分解されるプラスチック、塗料、紙などにも練り込むことができ、繊維、樹脂、塗料、紙などに抗菌、消臭、汚れ分解などの機能を持たせることができる。

【0017】

【実施例】本発明を次の例で詳しく説明する。

【実施例1】加水分解し難い有機チタン含有溶液を用いた例

200℃で乾燥した粒径が8メッシュ(2.38mm)上のシリカゲル(平均細孔径10nm、細孔容積1.0ml、比表面積300m²/g)250gと全細孔容積の60%量のジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン(酸化チタン換算含有量16.5重量%)150gをポリエチレン容器に入れて、速やかに蓋をしてポットミル架台にこれを乗せ、20rpmで1時間回転した後、得られたシリカゲルを電気炉を用い時々炉蓋を空けて酸素を供給しながら室温から徐々に600℃まで加熱昇温し、600℃で1時間保持した後、室温まで自然放冷して本発明による光触媒高担持シリカゲルを得た。

【0018】得られた光触媒シリカゲルをX線回折により調べた結果、酸化チタンの結晶構造はアナターゼ100%であった。EPMAにより表面の酸化チタン濃度を測定したところ39重量%で、断面の中央部分酸化チタン濃度を測定したところほぼ0重量%であった。また、得られた光触媒高担持シリカゲルの真比重測定値から求めた酸化チタンの含有量は11.1重量%(200℃乾燥重量基準)であった。

【0019】この光触媒高担持シリカゲルを用いて染色着色水の脱色試験を行った。まず、分光光度計用石英セル(外寸12.5mm角×45mm高さ)に光触媒高担持シリカゲル、および対照としてシリカゲルだけのものをそれぞれ1.25g入れた。それらにあらかじめ調製した染色着色水(メチレンブルー100ppmを含む水)を各4ml入れた後、ブラックライト(15w)でセルより10mm離れた位置から光を照射した所、光触媒高担持シリカゲルを入れたセルは60分後にはほぼ透明となったが、対照は最初のままの青色であったことから、本発明による光触媒高担持シリカゲルには着色水の分解性能が顕著に認められた。

【0020】【実施例2】加水分解し易い有機チタン含有溶液を用いた例

200℃で乾燥した粒径が8メッシュ(2.38mm)上のシリカゲル(平均細孔径10nm、細孔容積1.0ml、比表面積300m²/g)250gと全細孔容積の100%量のチタントetraisoプロポキシド(酸化チタン換算含有量28.2重量%)250gをポリエチレン容器に入れて蓋をして、速やかにポットミル架台にこれを乗せ、20rpmで1時間回転した後、得られたシリカゲルを電気炉を用い時々炉蓋を空けて酸素を供給しながら室温から徐々に600℃まで加熱昇温し、600℃で1時間保持した後、室温まで自然放冷して本発明による光触媒高担持シリカゲルを得た。

【0021】得られた光触媒シリカゲルをX線回折により調べた結果、酸化チタンの結晶構造はアナターゼ100%であった。EPMAにより表面の酸化チタン濃度を測定したところ45重量%で、断面の中央部分酸化チタン濃度を測定したところ18重量%であった。また、得

られた光触媒高担持シリカゲルの真比重測定値から求めた酸化チタンの含有量は25.3重量%(200℃乾燥重量基準)であった。

【0022】この光触媒高担持シリカゲルを用いて染色着色水の脱色試験を行った。まず、分光光度計用石英セル(外寸12.5mm角×45mm高さ)に光触媒高担持シリカゲル、および対照としてシリカゲルだけのものをそれぞれ1.25g入れた。それらにあらかじめ調製した染色着色水(メチレンブルー100ppmを含む水)を各4ml入れた後、ブラックライト(15w)でセルより10mm離れた位置から光を照射した所、光触媒高担持シリカゲルを入れたセルは60分後にはほぼ透明となったが、対照は最初のままの青色であったことから、本発明による光触媒高担持シリカゲルには着色水の分解性能が顕著に認められた。

【0023】〔実施例3〕 無機チタン含有溶液を用いた例

200℃で乾燥した粒径が8メッシュ(2.38mm)上のシリカゲル(平均細孔径10nm, 細孔容積1.0ml, 比表面積300m²/g)250gと全細孔容積の60%量の三塩化チタンの20%水溶液(酸化チタン換算含有量10.3重量%)180gをポリエチレン容器に入れて、速やかに蓋をしてポットミル架台にこれを乗せ、20rpmで1時間回転した後、得られたシリカゲルを電気炉を用い時々炉蓋を空けて酸素を供給しながら室温から徐々に600℃まで加熱昇温し、600℃で1時間保持した後、室温まで自然放冷して本発明による光触媒高担持シリカゲルを得た。このようにして得られた光触媒シリカゲルをX線回折により調べた結果、酸化チタンの結晶構造はアナターゼ100%であった。EPMAにより表面の酸化チタン濃度を測定したところ35重量%で、断面の中央部分酸化チタン濃度を測定したところほぼ0重量%であった。また、得られた光触媒高担持シリカゲルの真比重測定値から求めた酸化チタンの含有量は8.3重量%(200℃乾燥重量基準)であった。

【0024】この光触媒高担持シリカゲルを用いて染色着色水の脱色試験を行った。まず、分光光度計用石英セル(外寸12.5mm角×45mm高さ)に光触媒高担持シリカゲル、および対照としてシリカゲルだけのものをそれぞれ1.25g入れた。それらにあらかじめ調製した染色着色水(メチレンブルー100ppmを含む水)を各4ml入れた後、ブラックライト(15w)でセルより10mm離れた位置から光を照射した所、光触媒高担持シリカゲルを入れたセルは60分後にはほぼ透明となったが、対照は最初のままの青色であったことから、本発明による光触媒高担持シリカゲルには着色水の分解性能が顕著に認められた。

【0025】〔比較実施例1〕同じ種類の平均細孔径だけが小さいシリカゲルを用いた例

実施例1と同様に、200℃で乾燥した粒径が8メッシュ(2.38mm)上のシリカゲル(平均細孔径3nm, 細孔容積0.3ml, 比表面積550m²/g)250gと全細孔容積の100%量のジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン(酸化チタン換算含有量16.5重量%)75gをポリエチレン容器に入れて、速やかに蓋をしてポットミル架台にこれを乗せ、20rpmで1時間回転した後、得られたシリカゲルを電気炉を用い時々炉蓋を空けて酸素を供給しながら室温から徐々に600℃まで加熱昇温し、600℃で1時間保持した後、室温まで自然放冷して本発明による光触媒高担持シリカゲルを得た。

【0026】得られた光触媒シリカゲルをX線回折により調べた結果、酸化チタンの担持量が少ないため結晶構造の判定ができなかった。EPMAにより表面の酸化チタン濃度を測定したところ1.2重量%で、断面の中央部分酸化チタン濃度を測定したところほぼ0重量%であった。また、得られた光触媒高担持シリカゲルの真比重測定値から求めた酸化チタンの含有量は0.3重量%(200℃乾燥重量基準)であった。

【0027】この光触媒高担持シリカゲルを用いて染色着色水の脱色試験を行った。まず、分光光度計用石英セル(外寸12.5mm角×45mm高さ)に光触媒高担持シリカゲル、および対照としてシリカゲルだけのものをそれぞれ1.25g入れた。それらにあらかじめ調製した染色着色水(メチレンブルー100ppmを含む水)を各4ml入れた後、ブラックライト(15w)でセルより10mm離れた位置から光を照射した所、光触媒高担持シリカゲルを入れたセルは360分後でも青色のままであったことから、着色水の分解性能はほとんどないと考えられた。

【0028】〔比較実施例2〕種類の違うシリカゲル(JISZ 0701包装用乾燥剤A型規格品)を用いた例

実施例2と同様に、200℃で乾燥した粒径が8メッシュ(2.38mm)上のA型シリカゲル(平均細孔径2.4nm, 細孔容積0.46ml, 比表面積700m²/g)250gと全細孔容積の100%量のジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン(酸化チタン換算含有量16.5重量%)115gをポリエチレン容器に入れて、速やかに蓋をしてポットミル架台にこれを乗せ、20rpmで1時間回転したところ粉々に割れており、使用できないことが分った

【0029】〔実施例4〕チタンカップリング剤を用いた例

200℃で乾燥した粒径が8メッシュ(2.38mm)上のシリカゲル(平均細孔径10nm, 細孔容積1.0ml, 比表面積300m²/g)250gと全細孔容積の60%量のイソプロピルトリイソステアロイルチタネート(酸化チタン換算含有量8.2重量%)150gを

ポリエチレン容器に入れて、速やかに蓋をしてポットミル架台にこれを乗せ、20rpmで1時間回転した後、得られたシリカゲルを電気炉を用い時々炉蓋を開けて酸素を供給しながら室温から徐々に600℃まで加熱昇温し、600℃で1時間保持した後、室温まで自然放冷して本発明による光触媒高担持シリカゲルを得た。

【0030】得られた光触媒シリカゲルをX線回折により調べた結果、酸化チタンの結晶構造はアナターゼ100%であった。EPMAにより表面の酸化チタン濃度を測定したところ32重量%で、断面の中央部分酸化チタン濃度を測定したところほぼ0重量%であった。また、得られた光触媒高担持シリカゲルの真比重測定値から求めた酸化チタンの含有量は4.7重量%（200℃乾燥重量基準）であった。

【0031】この光触媒高担持シリカゲルを用いて染色着色水の脱色試験を行った。まず、分光光度計用石英セル（外寸12.5mm角×45mm高さ）に光触媒高担持シリカゲル、および対照としてシリカゲルだけのものをそれぞれ1.25g入れた。それらにあらかじめ調製した染色着色水（メチレンブルー100ppmを含む水）を各4ml入れた後、ブラックライト（15w）でセルより10mm離れた位置から光を照射した所、光触媒高担持シリカゲルを入れたセルは60分後にほぼ透明となったが、対照は最初のままの青色であったことから、本発明による光触媒高担持シリカゲルには着色水の分解性能が顕著に認められた。

【0032】〔実施例5〕粉末状シリカゲルを用いた例
200℃で乾燥した平均粒径が40μmのシリカゲル（平均細孔径6nm，細孔容積1.1ml，比表面積450m²/g）250gと全細孔容積の60%量のジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタン（酸化チタン換算含有量16.5重量%）165gをポリエチレン容器に入れて、速やかに蓋をしてポットミル架台にこれを乗せ、20rpmで1時間回転した後、得られたシリカゲルを電気炉を用い時々炉蓋を開けて酸素を供給しながら室温から徐々に600℃まで加熱昇温し、600℃で1時間保持した後、室温まで自然放冷して本発明による光触媒高担持シリカゲルを得た。

【0033】得られた光触媒シリカゲルをX線回折により調べた結果、酸化チタンの結晶構造はアナターゼ100%であった。EPMAにより表面の酸化チタン濃度を測定したところ41重量%で、断面の中央部分酸化チタン濃度を測定したところほぼ0重量%であった。また、得られた光触媒高担持シリカゲルの真比重測定値から求めた酸化チタンの含有量は12.3重量%（200℃乾燥重量基準）であった。

【0034】この光触媒高担持シリカゲルを用いて染色着色水の脱色試験を行った。まず、分光光度計用石英セル（外寸12.5mm角×45mm高さ）に光触媒高担持シリカゲル、および対照としてシリカゲルだけのもの

をそれぞれ1.25g入れた。それらにあらかじめ調製した染色着色水（メチレンブルー100ppmを含む水）を各4ml入れた後、ブラックライト（15w）でセルより10mm離れた位置から光を照射した所、光触媒高担持シリカゲルを入れたセルは60分後にほぼ透明となったが、対照は最初のままの青色であったことから、本発明による光触媒高担持シリカゲルには着色水の分解性能が顕著に認められた。

【0035】〔比較実施例3〕粉末状シリカゲルを用いた従来の製造方法による例
ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタン（酸化チタン換算含有量16.5重量%）50gを入れたビーカーに、200℃で乾燥した平均粒径が40μmのシリカゲル（平均細孔径6nm，細孔容積1.1ml，比表面積450m²/g）10gを入れ穏やかに攪拌してからそのまま30分放置した。篩では固液分離できないので遠心分離によったが、溶液を含んだ状態であった。得られたシリカゲルを電気炉を用い時々炉蓋を開けて酸素を供給しながら室温から徐々に600℃まで加熱昇温し、600℃で1時間保持した後、室温まで自然放冷して光触媒担持シリカゲルを得た。得られたシリカゲルは固まっていたので、手でほぐしてSEM観察したところ、最初存在していなかった酸化チタンの超微粒子が多量に観察され、シリカゲル粉末と酸化チタン超微粒子の単なる混合物と変わらないことが分った。

【0036】〔実施例6〕実施例1で得られた光触媒高担持シリカゲルを用いてNOxの分解除去を行った。まず、内容積40Lの密閉容器（20wブラックライトを内蔵）の中に得られた光触媒高担持シリカゲル1kgを置いた。密閉容器内に10ppmのNOxを注射器で打ち込んだ後、ライトを点灯し、15分後に容器内の空気に含まれるNOx濃度をガスクロマトグラフにより測定したところ、NOx濃度は0ppmであった。次に、減少した分のNOxを注射器で打ち込んだ後、ランプを点灯し、15分後に容器内の空気に含まれるNOx濃度をガスクロマトグラフにより測定したところ、NOx濃度は0ppmであった。同様な測定を10回繰り返したが、毎回15分後に容器内の空気に含まれるNOx濃度は0ppmであったことから、本発明による光触媒シリカゲルにはNOxの分解除去効果が顕著に認められた。

【0037】次に、光触媒シリカゲルの代わりに活性炭ハニカム（重量1kg）を同様に密閉容器の中において同様な試験を行ったところ、1回目のNOx濃度は0ppmであったものの回を重ねるにつれ、次第にNOx濃度は増大し、6回目にはほぼ10ppmと分解除去効果が全く見られなかった。

【0038】〔実施例7〕実施例2で得られた光触媒高担持シリカゲルを用いて悪臭物質の分解除去を行った。まず、内容積40Lの密閉容器（20wブラックライトを内蔵）の中に得られた光触媒高担持シリカゲル1kgを

置いた。密閉容器内にトリメチルアミン 80 ppm を注射器で打ち込んだ後、ブラックライトを点灯し、20 分後に容器内の空気に含まれるトリメチルアミン濃度をガスクロマトグラフにより測定したところ、トリメチルアミン濃度は 0 ppm であった。次に、減少した分のトリメチルアミンを注射器で打ち込んだ後、ブラックライトを点灯し、20 分後に容器内の空気に含まれるトリメチルアミン濃度をガスクロマトグラフにより測定したところ、トリメチルアミン濃度は 0 ppm であった。同様な測定を 10 回繰り返したが、毎回 20 分後に容器内の空気に含まれるトリメチルアミン濃度は 0 ppm であったことから、本発明による光触媒シリカゲルにはトリメチルアミンの分解除去効果が顕著に認められた。

【0039】次に、光触媒シリカゲルの代わりに粒状活性炭（重量 1 kg）を同様に密閉容器の中において同様な試験を行ったところ、1 回目のトリメチルアミン濃度は 0 ppm であったものの回を重ねるにつれ、次第にトリメチルアミン濃度は増大し、9 回目にはほぼ 80 ppm と除去効果が全く見られなかった。

【0040】【実施例 8】実施例 4 で得られた光触媒高担持シリカゲルを用いて有機溶剤の分解を行った。まず、トリクロロエチレンの 10 ppm 水溶液 15 ml を入れた石英硝子製試験管に光触媒シリカゲル 10 g を入れ酸素をバブリングした後、500 w の高圧水銀ランプの光を照射した。1 時間後に水溶液に含まれるトリクロロエチレン濃度をガスクロマトグラフにより測定したところ、トリメチルアミン濃度は 0 ppm であった。次に、減少した分のトリクロロエチレン補充した後、光を当て 1 時間後に水溶液に含まれるトリクロロエチレン濃度をガスクロマトグラフにより測定したところ、トリクロロエチレン濃度は 0 ppm であった。同様な測定を 10 回繰り返したが、毎回 1 時間後に水溶液にに含まれるトリクロロエチレン濃度は 0 ppm であったことから、本発明による光触媒シリカゲルにはトリクロロエチレンの分解効果が顕著に認められた。

【0041】次に、光触媒シリカゲルの代わりに繊維状活性炭（重量 10 g）を用い同様な試験を行ったところ、1 回目のトリクロロエチレン濃度は 0 ppm であったものの回を重ねるにつれ、次第にトリクロロエチレン濃度は増大し、10 回目にはほぼ 10 ppm と分解効果が全く見られなかった。

【0042】【実施例 9】実施例 5 で得られた光触媒高担持シリカゲルを用いて悪臭物質の分解除去を行った。まず、画用紙の片面全部に糊を厚めに塗り、糊が乾燥する前に、得られた光触媒シリカゲルを全面にふりかけた後、乾燥して光触媒シリカゲルコーティング紙を得た。内容積 40 L の密閉容器（20 w ブラックライトを内蔵）の中にこの紙を敷いた。密閉容器内にトリメチルアミン 80 ppm を注射器で打ち込んだ後、ブラックライトを点灯し、1 時間後に容器内の空気に含まれるトリメ

チルアミン濃度をガスクロマトグラフにより測定したところ、トリメチルアミン濃度は 0 ppm であった。次に、減少した分のトリメチルアミンを注射器で打ち込んだ後、ブラックライトを点灯し、1 時間後に容器内の空気に含まれるトリメチルアミン濃度をガスクロマトグラフにより測定したところ、トリメチルアミン濃度は 0 ppm であった。同様な測定を 10 回繰り返したが、毎回 1 時間後に容器内の空気に含まれるトリメチルアミン濃度は 0 ppm であったことから、本発明による光触媒シリカゲルにはトリメチルアミンの分解除去効果が顕著に認められた。

【0043】次に、光触媒シリカゲルの代わりに粉末活性炭を同様に紙にコーティングしたものをを用い、同様な試験を行ったところ、1 回目のトリメチルアミン濃度は 0 ppm であったものの回を重ねるにつれ、次第にトリメチルアミン濃度は増大し、5 回目にはほぼ 80 ppm と除去効果が全く見られなかった。

【0044】【実施例 10】実施例 5 で得られた光触媒高担持シリカゲルを塗料に練り込んで分解されないかについて試験を行った。白色アクリルエマルジョン塗料（商品名ビニデラックス、関ベ製）に実施例 5 で得られた光触媒高担持シリカゲルを 1 重量% 添加したものをガラス板に塗布し、1 週間室温で乾燥した後、ブラックライト（15 w）の下 20 cm に置いて 1 週間照射したところ、全く変色は見られなかったが、市販の粉末酸化チタン光触媒（AMT-600、テイカ製）では同様に試験を行ったところ塗料が黄変したことから、本発明による光触媒高担持シリカゲルは塗料に混ぜても塗料を分解しにくいことが確認された。

【0045】

【発明の効果】本発明による酸化チタン光触媒高担持シリカゲルは大きな比表面積を有する細孔内に酸化チタンを濃度勾配を持たせて含ませることにより、空気中の悪臭や有害物質、あるいは水中に含まれている有機溶剤、農薬などを多量に吸着でき、太陽光、蛍光灯、白熱灯、ブラックライト、紫外線ランプ、水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、冷陰極蛍光ランプなどの光を照射することにより、シリカゲルの表面だけに酸化チタン薄膜光触媒を固定した従来のものよりも、迅速にかつ効率よく分解除去できる能力や微生物などの増殖を抑さえる能力とその持続性に優れ、しかも安全性、経済性、安定性、耐水性（水に入れても割れない）という観点からも優れた特性を有するものである。さらにシリカゲルとしては粒状品、破碎品、粉状品など様々な形状のものが制限なく利用でき、かつ本発明による光触媒シリカゲルはその表面に固定される酸化チタンの量を極めて少なくできるので、有機物である繊維、プラスチック、塗料、紙などにコーティングしたり、含ませても問題なく、これらに環境汚染物質の分解除去・抗菌・消臭機能などを持たせることができ、バスルーム、

24時間風呂, 浄水器, 空気清浄機, トイレ, キッチン, 自動車の車内などの微生物の増殖抑制・消臭, 廃水処

理, プールやタンクの浄化, 観賞魚水槽の防藻など幅広い用途に適用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 山田 善市
愛知県豊川市穂ノ原三丁目1番地新東工業
株式会社豊川製作所内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA02A BA02B
BA04A BA04B BA48A BB06A
BB06B CA02 CA03 CA05
CA11 CA17 DA05 EC10X
EC10Y FB14 FB18 FC08

【公報種別】 特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】 第2部門第1区分
【発行日】 平成14年7月30日(2002.7.30)

【公開番号】 特開2000-218160(P2000-218160A)
【公開日】 平成12年8月8日(2000.8.8)
【年通号数】 公開特許公報12-2182
【出願番号】 特願平11-24486
【国際特許分類第7版】
B01J 21/08

35/02
37/04 101
37/08

【F I】

B01J 21/08 M
A
35/02 J
37/04 101
37/08

【手続補正書】
【提出日】 平成14年5月7日(2002.5.7)
【手続補正1】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 特許請求の範囲
【補正方法】 変更
【補正内容】
【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均細孔径が6～100nmの範囲にあるシリカゲルの表面近傍の細孔内に含まれる酸化チタン量を10～70重量%とし、かつ当該酸化チタン量を、当該シリカゲル中心部付近の細孔内に含ませる酸化チタン量の1.5倍以上となるように濃度勾配を持たせたことを特徴とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲル。

【請求項2】 平均細孔径が6～100nmの範囲にあるシリカゲルと、当該シリカゲルが有する全細孔容積以下の容量のチタン含有溶液を密閉容器に入れてその密閉容器を回転、振動もしくは振とうすることによる混合をすることにより、当該チタン含有溶液を当該シリカゲルに含ませてから、加熱焼成することを特徴とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲルの製造方法。

【手続補正2】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0005
【補正方法】 変更
【補正内容】
【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、平均細孔径が6～100nmの範囲にあるシリカ

ゲルの表面近傍の細孔内に含まれる酸化チタン量を10～70重量%とし、かつ当該酸化チタン量を、当該シリカゲル中心部付近の細孔内に含ませる酸化チタン量の1.5倍以上となるように濃度勾配を持たせたことを特徴とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲル；及び平均細孔径が6～100nmの範囲にあるシリカゲルと、当該シリカゲルが有する全細孔容積以下の容量のチタン含有溶液を密閉容器に入れてその密閉容器を回転、振動もしくは振とうすることによる混合をすることにより、当該チタン含有溶液を当該シリカゲルに含ませてから、加熱焼成することを特徴とする酸化チタン光触媒高担持シリカゲルの製造方法である。

【手続補正3】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0007
【補正方法】 変更
【補正内容】

【0007】 本発明に関わるシリカゲルの表面近傍の細孔内に含まれる酸化チタンの量を10～70重量%とし、かつ当該酸化チタン量を当該シリカゲル中心部付近の細孔内に含ませる酸化チタン量の1.5倍以上となるように濃度勾配を持たせる。酸化チタンの光触媒反応は400nm以下の紫外光で生じ、380nmの紫外光では厚さ約1μmの酸化チタン薄膜で約60%が吸収され、光触媒反応に関与する酸化チタンは表面近傍のものだけに過ぎない。チタン含有溶液は極めて高価であることから、表面近傍には酸化チタンを高濃度に含ませ、紫外光が到達せず光触媒反応に関与しない内部には酸化チ

タンを低濃度または全く含ませないようにする本発明による酸化チタン光触媒高担持シリカゲルは経済的に非常に優れる。なお、シリカゲルの表面近傍の細孔内に含まれる酸化チタン含有量は、シリカゲル表面から1～2 μ

mの深さまで測定できるE PMAで測定することにより得られる。シリカゲル中心部付近の細孔内に含まれる酸化チタン含有量は、シリカゲルを割った断面をE PMAで測定することにより得られる。